

POLYTHIOL

Patent Number: JP1090167
Publication date: 1989-04-06
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP1090167
Application Number: JP19870244950 19870929
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C149/20; C09K3/00
EC Classification:
Equivalents: JP2541582B2

Abstract

NEW MATERIAL: A polythiol expressed by the formula (X and Y are O or S; m and n are 1-3; p is 1 or 2).

EXAMPLE: Diethylene glycol bis(2-mercaptoacetate).

USE: Useful as a polymerization regulator, raw material for synthetic resins, crosslinking agent, vulcanizing agent, curing agent for epoxy resins, agent for forming metallic complexes, biochemical drug and additive for lubricating oils. Especially, sulfur-containing polyurethane resins obtained by thermally polymerizing a polyisocyanate, such as xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate or hexamethylene diisocyanate, have a high-degree refractive index and low decomposability and excellent other various physical properties and are useful as optical parts, etc.

PREPARATION: A raw material alcohol or thiol is reacted with thioglycolic acid mercaptopropionic acid, etc., in the presence of, e.g. an acid catalyst, and the reaction solution is neutralized after the reaction to afford the aimed compound expressed by formula I.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-90167

⑥Int.Cl.⁴

C 07 C 149/20
 C 09 K 3/00
 // C 08 G 59/40
 65/34
 C 09 K 15/12
 C 10 M 135/26
 C 10 N 30:10

識別記号

1 0 6
 N J K
 N Q S

府内整理番号

7188-4H
 7537-4H
 7602-4J
 6944-4J
 6926-4H
 6926-4H
 8217-4H

⑫公開 昭和64年(1989)4月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬発明の名称 ポリチオール

⑭特願 昭62-244950

⑮出願 昭62(1987)9月29日

⑯発明者 金村 芳信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
 ⑯発明者 笹川 勝好 神奈川県横浜市港北区北折吉田町151
 ⑯発明者 今井 雅夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸町1-11-10
 ⑯出願人 三井東庄化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

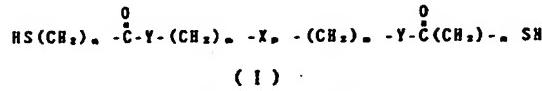
1. 発明の名称

ポリチオール

2. 特許請求の範囲

(1)

1) 一般式 (1)



(式中、X、Yは酸素又は硫黄原子を示す。m、nは1~3の整数を示し、pは1又は2の整数を示す。)で表されるポリチオール。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なポリチオールに関するものである。これらのポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤等として広範囲な用途を有するものである。

〔従来の技術〕

近年ポリチオール化合物は、樹脂の改質すなわち架橋や酸化防止に利用され始めている。

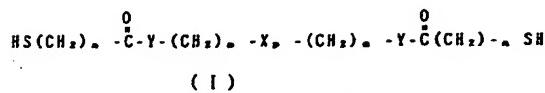
〔発明が解決しようとする問題点〕

例えば、ベンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)および、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)をポリイソシアネートと反応させた合硫ウレタン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に比べ、良好な諸物性を有しているが、特に屈折率と分散のバランスの面からは未だ高度なものとは言えない。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは、ベンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)を用いた場合よりもより高度の屈折率と分散特性を有し、かつ、それら以外の諸物性でも同等又はより高度の物性を有する樹脂原料について観察研究を行った。その結果、本発明のポリチオールを用いることにより、この目的を成就しうることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ポリウレタン樹脂の原料としても有用な、一般式 (1)



(式中、X、Yは酸素又は硫黄原子を示す。

m、nは1～3の整数を示し、pは1又は2の整数を示す。)で表されるポリチオールで表されるポリチオールを提供するものである。

本発明の、新規なポリチオールは、具体的にはジエチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)等の化合物である。

スルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)等の化合物である。

これらの化合物は、原料のアルコール、チオールと、チオグリコール酸、メルカブトプロピオン酸又はそれらの酸無水物、酸ハロゲン化物を、無溶媒又は、溶媒中で、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの酸触媒又は、ビリジン、トリエチルアミン、苛性ソーダ、苛性カリなどのアルカリ触媒存在下に、加熱又は冷却しながら反応させ、反応終了後、反応液を中和し、溶媒を用いた場合は、溶媒を除去して得ることができる。

なお、溶媒を用いる場合は、原料と反応性を有しないヘキサン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンなどの炭化水素類、テトラクロルエタン、クロロホルム、モノクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などを使用する。

【作用】

かくして得られる本発明の新規なポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有し、特にキシリレンジイソシアネート、イソホ

ロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと加熱重合して得られる樹脂は、ベンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)や、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)を用いた樹脂に比べ、高度の屈折率と低分散性を有し、かつ、その他の諸物性も良好な、光学部品などに有用な含硫ポリウレタン樹脂である。

【実施例】

以下実施例を示す。

実施例-1

2-ヒドロキシエチルジスルフィド25.64g、p-トルエンスルフォン酸0.5g、チオグリコール酸32.16g、ベンゼン100mlを混合し、80～100℃に保ちながら、発生する水を系外に除去した。2時間後に、除去された水が5.96gになったところで室温まで冷却し、5%重炭酸ソーダ水溶液で系を洗浄したのち、水で洗浄し、ベンゼン層を芒硝で乾燥したのち、活性炭で処理し、減圧濃縮

縮して、無色のシロップ 48.89 g を得た。

C H S

元素分析値 (%) 31.58 4.83 42.10

計算値 (%) 31.77 4.67 42.40

(C₆H₁₄O₄S₂として)

N M R δ CDCl₃:

δ = 2.01 (t, 2H, SH₂ × 2),

2.90 (t, 4H, -SCH₂- × 2),

3.21 (d, 4H, HSCH₂CO × 2),

4.29 (t, 4H, OCH₂- × 2),

実施例 2 ~ 20

実施例 1 と同様に第 1 表の原料よりポリチオールを合成した。合成したポリチオールの元素分析値と N M R 分析値を第 1 表に記した。

(以下余白)

第 1 表

実施例 番号	成 分	アルコール、チオール	ポリチオール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR 分析結果 in CDCl ₃ δ ppm
				C	H	S	
1	チオグリコール酸	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	2-ヒドロキシエチルジスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	31.58 (31.77)	4.83 (4.67)	42.10 (42.40)	2.01 (t, 2H, SH ₂ × 2) 2.90 (t, 4H, CH ₂ SCCl ₂) 3.21 (d, 4H, HSCH ₂ CO × 2) 4.29 (t, 4H, OCH ₂ Cl ₂ × 2)
2	同 上	ジエチレングリコール	ジエチレングリコール ビス(2-メルカブトアセテート)	37.52 (37.78)	5.31 (5.55)	25.83 (25.21)	2.03 (t, 2H, SH ₂ × 2) 3.21 (d, 4H, HSCH ₂ CO × 2) 3.55 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂ CO × 2)
3	同 上	ヒドロキシメチルスルフィド	ヒドロキシメチルスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	29.37 (29.74)	4.00 (4.16)	39.90 (39.69)	2.05 (t, 2H, SH ₂ × 2) 3.21 (d, 4H, HSCH ₂ CO × 2) 4.64 (s, 4H, SCCl ₂ CO × 2)
4	同 上	2-ヒドロキシエチルスルフィド	2-ヒドロキシエチルスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	35.60 (35.54)	5.00 (5.22)	35.31 (35.57)	2.01 (t, 2H, SH ₂ × 2) 2.87 (t, 4H, CH ₂ SCCl ₂) 3.23 (d, 4H, HSCH ₂ CO × 2) 4.18 (t, 4H, OCH ₂ CH ₂ CO × 2)
5	同 上	3-ヒドロキシプロピルスルフィド	3-ヒドロキシプロピルスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	40.00 (40.25)	6.23 (6.08)	32.41 (32.23)	1.92 (m, 4H, SCCl ₂ CH ₂ Cl ₂ × 2) 2.00 (t, 2H, SH ₂ × 2) 2.81 (t, 4H, SC ₂ CH ₂ Cl ₂ × 2) 3.22 (d, 4H, HSCH ₂ CO × 2) 4.25 (t, 4H, SC ₂ CH ₂ Cl ₂ × 2)

第1表 (つづき)

実験番号	酸成分	アルコール、チオール	ポリチオール	元素分析値(計算値)(%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
6	チオグリコール酸	ヒドロキシメチルジスルフィド	ヒドロキシメチルジスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	26.31 (26.26)	3.83 (3.67)	46.53 (46.74)	2.01(L , 2H, $\text{SII} \times 2$) 3.22(d , 4H, $\text{HSCH}_2\text{CO} \times 2$) 4.80(s , 4H, $\text{SCH}_2\text{O} \times 2$)
7	同上	3-ヒドロキシプロピル ジスルフィド	3-ヒドロキシプロピルジスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	36.21 (36.34)	5.30 (5.49)	38.43 (38.80)	1.94(m , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.01(L , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.93(L , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 3.21(d , 4H, $\text{HSCH}_2\text{CO} \times 2$) 4.26(L , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
8	同上	2-メルカブトエチルエーテル	2-メルカブトエチルエーテル ビス(2-メルカブトアセテート)	33.23 (33.55)	4.76 (4.93)	44.63 (44.77)	2.02(L , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.90(m , 8H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SII} \times 2$) 3.61(L , 4H, $\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{SII} \times 2$)
9	同上	2-メルカブトエチルスルフィド	2-メルカブトエチルスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	31.68 (31.76)	4.88 (4.66)	52.76 (52.99)	2.01(L , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.79(m , 4H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{x}$) 2.98(m , 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{SII} \times 2$) 3.21(d , 4H, $\text{HSCH}_2\text{CO} \times 2$)
10	同上	2-メルカブトエチルジスルフィド	2-メルカブトエチルジスルフィド ビス(2-メルカブトアセテート)	28.54 (28.72)	4.13 (4.22)	57.30 (57.50)	2.00(L , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.95(m , 8H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{SII} \times 2$) 3.23(d , 4H, $\text{HSCH}_2\text{CO} \times 2$)

第1表 (つづき)

実験番号	酸成分	アルコール、チオール	ポリチオール	元素分析値(計算値)(%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
11	メルカブトプロピオン酸	ジエチレングリコール	ジエチレングリコール ビス(3-メルカブトプロピオネート)	41.98 (42.54)	6.80 (6.42)	22.63 (22.71)	1.75(m , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.75(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 3.53(m , 8H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO} \times 2$)
12	同上	ヒドロキシメチルスルフィド	ヒドロキシメチルスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	35.31 (35.54)	5.43 (5.22)	35.31 (35.57)	1.73(m , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.74(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 4.62(s , 4H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{x}$)
13	同上	2-ヒドロキシエチルスルフィド	2-ヒドロキシエチルスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	40.41 (40.25)	6.21 (6.08)	32.13 (32.23)	1.75(m , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.74(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 2.85(m , 4H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{x}$) 4.16(L , 4H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{SII} \times 2$)
14	同上	3-ヒドロキシプロピルスルフィド	3-ヒドロキシプロピルジスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	44.34 (44.15)	6.83 (6.79)	29.30 (29.46)	1.73(m , 2H, $\text{SII} \times 2$) 1.90(m , 4H, $\text{SII}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.71(m , 8H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \times 2$) 2.80(L , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 4.24(L , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
15	同上	ヒドロキシメチルジスルフィド	ヒドロキシメチルジスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	31.68 (31.77)	4.80 (4.67)	42.36 (42.40)	1.74(m , 2H, $\text{SII} \times 2$) 2.73(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 4.75(s , 4H, $\text{SCH}_2\text{O} \times 2$)

第1表 (つづき)

実験 番号	酸成分	アルコール、チオール	ポリチオール	元素分析値(計算値)(%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
16	メルカブトプロピオン酸	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	2-ヒドロキシエチルジスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	36.53 (36.34)	5.33 (5.49)	38.64 (38.80)	1.75(m , 2H, $\text{S}\text{H}\times 2$) 2.73(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\times 2$) 2.94(m , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$) 4.15(m , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$)
17	同上	3-ヒドロキシプロピル ジスルフィド	3-ヒドロキシプロピルジスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	40.13 (40.20)	6.15 (6.18)	35.93 (35.71)	1.74(m , 2H, $\text{S}\text{H}\times 2$) 1.92(m , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$) 2.73(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\times 2$) 2.95(m , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$) 4.24(l , 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$)
18	同上	2-メルカブトエチルエーテル	2-メルカブトエチルエーテル ビス(3-メルカブトプロピオネート)	33.11 (33.08)	6.23 (6.25)	44.00 (44.15)	1.73(m , 2H, $\text{S}\text{H}\times 2$) 2.73(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{SCH}_2\text{CO}\times 2$) 2.93(m , 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$) 3.60(l , 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{O}\times 2$)
19	同上	2-メルカブトエチルスルフィド	2-メルカブトエチルスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	36.21 (36.34)	5.81 (5.49)	48.73 (48.49)	1.71(m , 2H, $\text{S}\text{H}\times 2$) 2.73(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\times 2$) 2.78(m , 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S}\times 2$) 2.94(m , 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S}\times 2$)
20	同上	2-メルカブトエチルジスルフィド	2-メルカブトエチルジスルフィド ビス(3-メルカブトプロピオネート)	33.23 (33.12)	5.33 (5.00)	53.00 (53.05)	1.73(m , 2H, $\text{S}\text{H}\times 2$) 2.75(m , 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\times 2$) 2.94(m , 8H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S}\times 2$)

使用例 1

耐衝撃性も良好であった。

実施例 1 で得られたヒドロキシエチルジスルフ
ィドビス(2-メルカブトアセテート)24.2g、
ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブ
トアセテート)4.3g、m-キシリレンジイソシ
アネート18.8gを混合し、ジブチルチンラウレ
ト0.01gを加え均一とした後、シリコン系焼付タ
イプの離型剤で処理をしたガラスマールドとテフ
ロン製ガスケットよりなるモールド型中に泡入し
た。次いで80°Cで3時間、100°Cで2時間、120
°Cで3時間加熱した後、冷却し、モールドから取
り出した。この樹脂は屈折率1.62、アッペ数35で
あり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であっ
た。

比較例 1

ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカ
ブトアセテート)21.6g、m-キシリレンジイソシ
アネート18.8gを混合し、使用例と同様の方法
で重合を行い樹脂を得た。得られた樹脂は、屈折
率1.60、アッペ数35であり、無色透明で加工性、

出願人 三井東圧化学株式会社